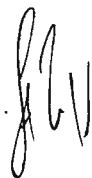


0722651 -1

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

ЦИФАРКИН АЛЕКСЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ

ТЕРМОДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ
ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ
ХОЗЯИНА

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

КАЗАНЬ – 2001

Работа выполнена на кафедре физической химии Казанского
государственного университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Б. Н. Соломонов
кандидат химических наук, доцент
В. В. Горбачук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
В. И. Галкин
доктор химических наук, профессор
А. Б. Ремизов

Ведущая организация: Институт органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова Казанского
научного центра Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 7 » июня 2001 г. в 14
часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 в Казанском
государственном университете по адресу 420008, г. Казань, ул. Кремлевская,
18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И.
Лобачевского Казанского государственного университета

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2001 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000977379

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук, профессор

Коновалова И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изучение термодинамики молекулярного распознавания органических соединений твердыми веществами хозяина является актуальной проблемой в связи с использованием твердых веществ хозяина для создания высокоэффективных химических сенсоров, а также для разделения гомологов и изомеров органических соединений. Твердые соединения включения обладают рядом примечательных свойств, которые обусловлены наличием кооперативных эффектов в твердой фазе: повышенной прочностью и селективностью образования. Молекулярное распознавание органических соединений твердыми веществами хозяина в определенной степени моделирует аналогичный процесс в биологических объектах. В литературе делались неоднократные попытки поиска простых и общих закономерностей, связывающих термодинамические параметры соединений включения со структурой молекул гостя и хозяина. Кооперативные эффекты, в том числе высокая чувствительность процесса образования твердых соединений включения к температуре и присутствию третьего компонента, существенно осложняют решение этой задачи. К настоящему времени сведения о количественных соотношениях типа «структура-свойство» для твердых соединений включения в литературе отсутствуют.

Цель работы

Диссертация посвящена изучению термодинамики молекулярного распознавания паров органических гостей твердыми веществами хозяина на примере трет-бутилкаликс[4]арена, трет-бутилтиакаликс[4]арена и 2,2'-бис(9-гидрокси-9-флуоренил)бифенила. Цель работы состоит в исследовании влияния структурных характеристик: типа синтетического рецептора, размера и типа мостиков, соединяющих мономерные звенья каликсаренов в кольцо, формы, размера, и группового состава молекул гостя, на термодинамические параметры соединений включения: стехиометрию, селективность и свободную энергию образования твердых соединений включения.

Научная новизна

Впервые в сопоставимых условиях получены экспериментальные данные о термодинамических параметрах соединений включения для широкого круга веществ гостя и хозяина. Впервые обнаружены закономерности в соотношениях, связывающих структурные характеристики молекул гостя и термодинамические параметры твердых соединений типа гость-хозяин. Впервые показано кооперативное влияние третьего компонента на параметры изотерм сорбции паров гостя твердым веществом хозяина.

Практическая значимость работы

Полученные в диссертации результаты могут быть полезны для разработки принципов молекулярного дизайна синтетических рецепторов с заданными свойствами и конструирования химических сенсоров на основе изученных веществ

хозяина. Результаты работы позволяют оценить границы молекулярного распознавания для соединений хозяина с различной молекулярной структурой.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 108 страницах машинописного текста и содержит 35 рисунков и 14 таблиц. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 69 наименований.

В первой главе приведена информация об основных типах веществ хозяина и соединений включения, обсуждаются литературные данные по влиянию структуры молекул хозяина и гостя на термодинамические параметры твердых соединений типа гость-хозяин, рассмотрены основные физико-химические особенности взаимодействия гостя с хозяином в твердой фазе, а также зависимость наблюдаемой селективности от выбора стандартного состояния. Вторая глава посвящена описанию методики определения изотерм сорбции паров органических соединений синтетическими рецепторами в твердой фазе. В третьей главе приводятся и обсуждаются полученные в диссертационной работе экспериментальные данные. На основе полученных результатов проводится анализ влияния структуры молекул гостя и хозяина, а также третьего компонента, на параметры изотерм сорбции и термодинамические параметры твердых соединений включения. Кроме того, в этой главе анализируются найденные закономерности в соотношениях, связывающих параметры твердых соединений включения со структурными характеристиками молекул гостя.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались на итоговых конференциях КГУ (1997-1999 гг.), на VII всероссийской конференции «Горизонты органической и элементоорганической химии» (Москва, 1999г.) и на всероссийской конференции по теоретической химии (Казань, 1997г.), на международных конференциях по химии калликсаренов (Парма, Италия, 1997г. и Перт, Австралия, 1999г.) и по супрамолекулярной науке и технологии (Закопане, Польша, 1998г. и Лейден, Бельгия, 2000г.), на научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2000), на семинарах по кооперации в области науки и технологии (COST) (Страсбург, Франция, 1999г.) и по химии и технологии производства малотоннажных продуктов (Нижнекамск, 1999г.); на X симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Казань, 1999г.) и на международном симпозиуме «Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2000г.). Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект №98-03-32105а) и совместного гранта CRDF и Российского Министерства образования «Basic Research & Higher Education» (REC-007).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей и тезисы 14 докладов.

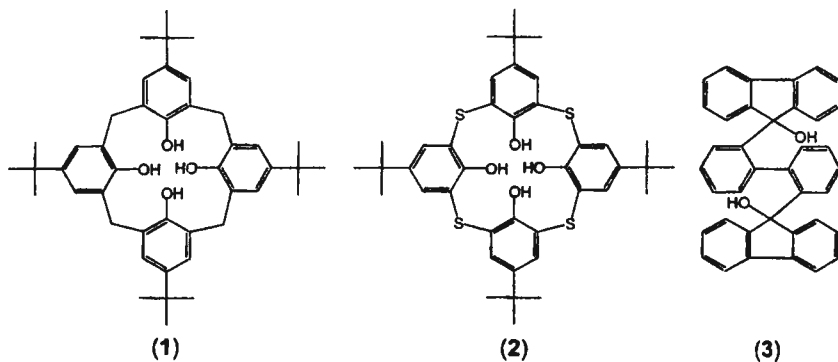


ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная методика и объекты исследования

В диссертационной работе были изучены системы, в которых вещество гостя распределяется между паровой фазой и твердой фазой хозяина. Для каждой системы были определены изотермы сорбции паров гостя твердым хозяином в стандартных условиях: при постоянной температуре (298 К) и в отсутствии органических примесей. Определение изотерм сорбции осуществлялось статическим методом парофазного газохроматографического анализа. Этот метод позволяет изучать системы «парообразный гость – твердое вещество хозяина» с длительным временем установления сорбционного равновесия, что недоступно для большинства других экспериментальных методов. Кроме того, метод парофазного газохроматографического анализа позволяет контролировать в изучаемой системе наличие летучих примесей. Определяемым параметром в статическом методе парофазного анализа является термодинамическая активность гостя в исследуемых системах. Активность гостя (P/P_0) при известном давлении его насыщенного пара P_0 позволяет рассчитать содержание гостя в паровой фазе системы, а при известном количестве гостя в системе – состав твердой фазы.

В настоящем исследовании были получены изотермы сорбции для 25 органических соединений - гостей с различным размером, формой и групповым составом молекул.



В качестве веществ хозяина были выбраны соединения (1-3). Это каликсарены: трет-бутилкаликс[4]арен (1) и трет-бутилтиакаликс[4]арен (2) с чашеобразной формой молекул. Различия в структуре макроциклических молекул каликсаренов (1) и (2) минимально. Различаются лишь размер и тип мостиков макроцикла. Хозяин (3) – 2,2'-бис(9-гидрокси-9-флуоренил)бифенил, согласно литературным данным рентгеноструктурного анализа (РСА), имеет свободную гидроксильную группу, которая способна координироваться с протоноакцепторами посредством образования водородных связей. Подобная координация в твердой фазе наряду с асимметричной конформацией и конфигурацией молекул хозяина обеспечивают образование твердых соединений включения. Такой выбор веществ хозяина позволяет исследовать

межмолекулярные взаимодействия гость-хозяин для соединений включения двух основных типов, выделяемых в литературе: клатратов и координатоклатратов. Кроме того, соединения включения с участием веществ хозяина (1-3) хорошо изучены другими авторами методом РСА.

Изотермы сорбции

В настоящей работе было изучено 70 систем «парообразный гость – твердый хозяин» и определено 58 изотерм сорбции. Примеры изотерм сорбции для каждого из изученных веществ хозяина представлены на рис. 1 в координатах: состав твердой фазы YS (моль гостя / моль хозяина) – активность гостя (P/P_0). Большинство полученных изотерм сорбции имеют характерную форму с порогом связывания гостя по его активности, что указывает на высокую кооперативность межмолекулярных взаимодействий в твердой фазе изученных систем. Выше пороговой активности гостя в большинстве случаев имеет место насыщение сорбтом твердой фазы хозяина. Этот участок соответствует образованию стабильных соединений включения с определенной стехиометрией.

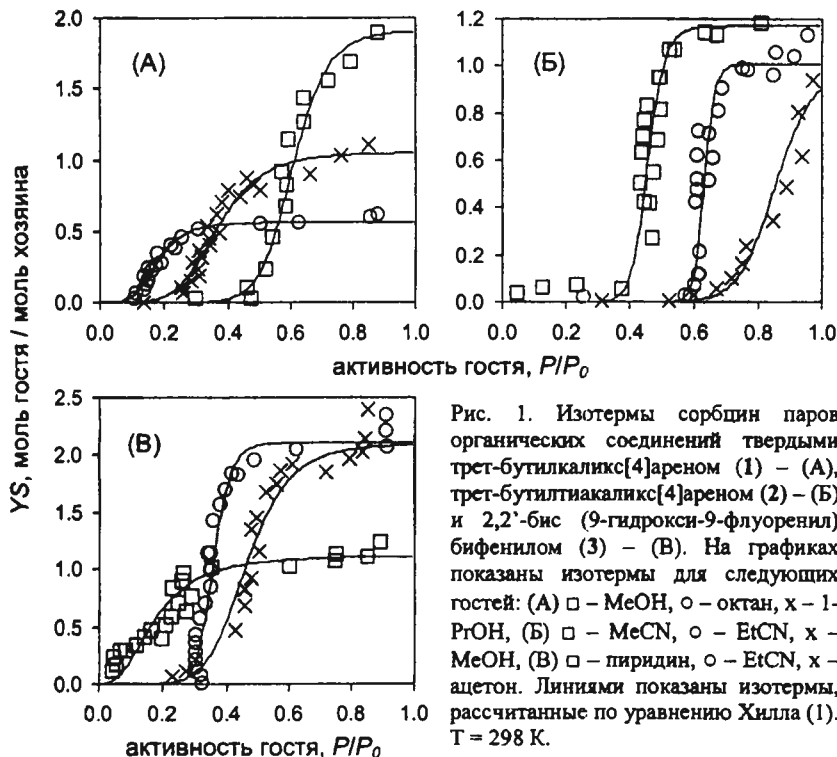


Рис. 1. Изотермы сорбции паров органических соединений твердыми трет-бутилкаликс[4]ареном (1) – (А), трет-бутилпhtакаликс[4]ареном (2) – (Б) и 2,2'-бис (9-гидрокси-9-флуоренил) бифенилом (3) – (В). На графиках показаны изотермы для следующих гостей: (А) \square – MeOH, \circ – октан, \times – 1-PrOH, (Б) \square – MeCN, \circ – EtCN, \times – MeOH, (В) \square – пиридин, \circ – EtCN, \times – ацетон. Линиями показаны изотермы, рассчитанные по уравнению Хилла (1). $T = 298\text{ K}$.

В соответствии с правилом фаз Гиббса подобная форма изотерм сорбции свидетельствует о фазовом переходе с образованием новой фазы – соединения включения. Этот факт подтверждается данными порошковой рентгенографии, полученными в литературе для соединений включения с участием ряда синтетических рецепторов, в том числе и хозяина (3).

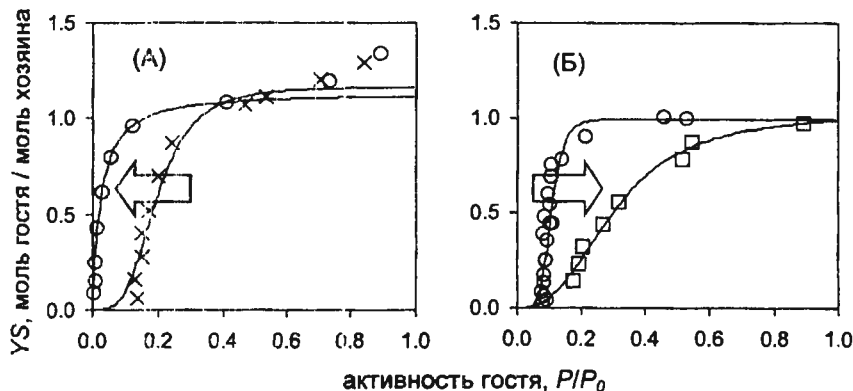


Рис. 2. Влияние третьего компонента на форму изотерм сорбции паров гостя твердым калликсареном (1). Экспериментальные точки соответствуют следующим системам: (А) \circ – (1) + CH_3CN и \times – (1) + CH_3CN + ($X=0.04$) толуола, (Б) \circ – (1) + толуол и \square – (1) + толуол + ($X=0.10$) этанола. X – содержание третьего компонента (моль / моль хозяина). Линиями показаны изотермы, рассчитанные по уравнению (1). $T = 298 \text{ K}$.

Малое и постоянное количество третьего органического компонента в системе «гость – твердый хозяин» может кооперативно уменьшить порог связывания гостя практически до нуля. Этот эффект был обнаружен в настоящей работе для калликсарена (1) (рис. 2А.). Данное явление не является тривиальным, поскольку для ряда изученных систем эффект третьего компонента имеет противоположный знак (рис. 2Б).

Полученные сигмоидальные изотермы сорбции аппроксимировались с помощью уравнения Хилла:

$$YS = SC(P/P_0)^N / (1 + C(P/P_0)^N) \quad (1)$$

Здесь Y – степень насыщения твердой фазы хозяина парами гостя, (P/P_0) – активность сорбата в паровой фазе, S – стехиометрия соединений включения, C – константа сорбции, N – константа кооперативности, YS – экспериментально определяемый состав твердой фазы (моль гостя / моль хозяина). Аппроксимация изотерм сорбции проводилась путем минимизации кратчайшего расстояния от экспериментальных точек до кривой, описываемой уравнением Хилла. Параметр кооперативности N вычисляется с большими ошибками, поэтому в диссертации его значение в большинстве случаев не анализируется. Более стабильными аппроксимационными параметрами являются величины S и отношение логарифма константы сорбции к

константе кооперативности $(\ln C)/N$. Параметры изотерм сорбции органических соединений твердым каликсареном (1), а также литературные рентгеноструктурные данные о стехиометрии соединений включения для этого хозяина приведены в табл. 1. Между величинами стехиометрии соединений включения S , полученными в настоящей работе, и литературными данными РСА наблюдается соответствие.

Табл. 1. Термодинамические параметры твердых соединений включения и изотерм сорбции паров гостя для каликсарена (1). $T = 298$ К. [ошибки определения $S \pm 5\%$, $\gamma_{oi}^\infty \pm 10\%$ и $\Delta G_c \pm 0.4$ кДж/моль]

№	Гость	MR_D см ³ /моль	S	$(\ln C)/N$	N	δ	ΔG_c кДж/моль	γ_{oi}^∞	$\Delta G_c(trans)$ кДж/моль
1	MeOH	8.3	1.91	0.50	11	0.03	-1.2	21.8	-8.9
2	MeCN	11.1	1.17	1.63	3.5	0.03	-4.0	4.33	-7.7
3	EtOH	12.9	1.10	0.91	9	0.02	-2.3	17.4	-9.3
4	EtCN	16.0	0.91	2.08	5.3	0.01	-5.2	2.92	-7.8
5	Me ₂ CO	16.1	0.95	0.76	15	0.03	-1.9	1.82	-3.4
6	n-PrOH	17.5	1.05	1.00	5.4	0.04	-2.5	15.9	-9.3
7	PrCN	20.4	1.06	1.17	33	0.04	-2.9	1.87	-4.4
8	CHCl ₃	21.3	1.09	0.89	6.5	0.02	-2.2	0.3	-1.7
9	Пиридин	24.1	1.07; 1 ^A	3.27	1.6	0.02	-8.1	1.28	-8.7
10	Бензол	26.2	1.08; 1 ^A	2.92	2.1	0.01	-7.2	0.97	-7.2
11	CCl ₄	26.4	1.20	1.59	8	0.04	-3.9	1.15	-4.3
12	ц-Гексан	27.7	1.20; 1 ^A	2.20	6.7	0.02	-5.4	1.36	-6.2
13	Гексан	29.9	0.50; 0.5 ^A	1.88	3.8	0.03	-4.7	1.5	-5.7
14	Пинаколиин	30.0	1.07	1.22	3.3	0.06	-3.0	1.47	-4.0
15	Толуол	31.1	0.99; 1 ^A	2.24	5.7	0.02	-5.6	1.00	-5.6
16	t-BuOAc	31.7	0.79	1.27	5.7	0.03	-3.2	1.40	-4.0
17	Анизол	32.9	0.62; 0.5 ^A	2.58	2.5	0.02	-6.4	1.31	-7.1
18	Et ₃ N	33.8	0.53	2.45	20	0.02	-6.1	1.25	-6.6
19	Гептан	34.5	0.44	1.94	4.0	0.01	-4.8	1.68	-6.1
20	о-Ксилол	35.9	0.60	1.10	3.8	0.04	-2.7	1.09	-2.9
21	Октан	39.2	0.56	1.72	4.5	0.01	-4.3	1.69 ^B	-5.6
22	Нонан	43.8	0.52	0.98	18	0.02	-2.4	1.90	-4.0

Примечание: δ – стандартное отклонение аппроксимации; ^A – литературные данные РСА; ^B – лит. данные.

Стехиометрия твердых соединений включения

В результате анализа зависимости стехиометрии изученных соединений включения от структурных параметров молекул гостя впервые было получено количественное соотношение типа «структура-свойство» для твердых соединений гость-хозяин, охватывающее широкий круг соединений гостя. Это соотношение было обнаружено для каликсарена (1) при сопоставлении стехиометрии S соединений включения с параметром размера молекул гостя – мольевой рефракцией MR_D (рис. 3).

Из графика на рис. 3 видно, что с увеличением молярной рефракции MR_D гостя величина S ступенчато уменьшается от 2:1 ($S = 2$) (моль гостя на моль хозяина) к 1:1 и далее к 1:2. Область перехода стехиометрии S находится в узких диапазонах величин MR_D гостя: при $MR_D \approx 9-11$ см³/моль (от 2:1 к 1:1) и при $MR_D \approx 30-33$ см³/моль (от 1:1 к 1:2). В этих интервалах стехиометрия соединений включения, по-видимому, зависит от других структурных параметров молекул гостя. Например, соединения с компактными молекулами, такие как трет-бутилацетат ($MR_D = 31.7$ см³/моль) и пинаколин ($MR_D = 30.0$ см³/моль), образуют с каликсареном (1) соединения включения состава 1:1, в то время как соединение включения линейного н-гексана ($MR_D = 29.9$ см³/моль) имеет стехиометрию 1:2.

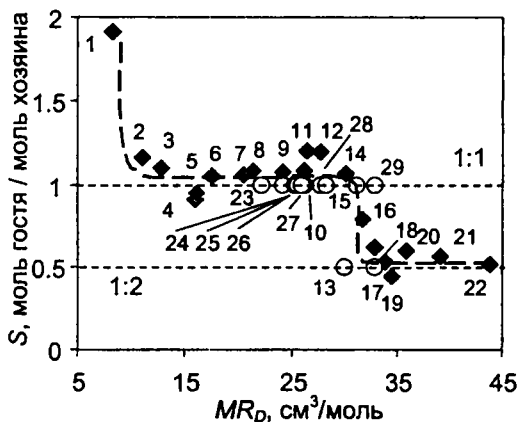


Рис. 3.

Зависимость стехиометрии S твердых соединений включения для каликсарена (1) от молярной рефракции гостя MR_D . Номера точек на графике соответствуют номерам веществ гостя в табл. 1; №23 — н-BuOH, 24 — пентан, 25 — $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$, 26 — $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 27 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, 28 — $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Br}$, 29 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. о — Литературные данные, определенные методом РСА. ♦ — Данные, полученные в настоящей работе при 298 К.

Более простое соотношение между стехиометрией и размером молекул гостя имеет место для хозяина (2). Все изученные в настоящей работе соединения включения с участием этого каликсарена имеют состав 1:1.

Для хозяина (3) наблюдается более сложное соотношение стехиометрии S с молярной рефракцией гостя MR_D , чем для каликсаренов (1) или (2). Органические соединения с $MR_D < 21$ см³/моль образуют с хозяином (3) соединения включения состава 2:1 за исключением ацетонитрила, для которого $S = 1$. Соединения гость-хозяин (3) для изученных веществ гостя с $MR_D > 21$ см³/моль имеют стехиометрию 1:1 за исключением триэтиламина. Состав твердого соединения включения триэтиламина с хозяином (3) равен 2:1. Включение второй молекулы гостя на одну молекулу хозяина (3) в этом случае, возможно, обусловлено тем, что образование водородной связи гость-хозяин вносит дополнительные трудности для плотнейшей упаковки в твердой фазе.

Свободная энергия образования твердых соединений включения

Свободная энергия образования твердых соединений включения (свободная энергия включения) является важным параметром для анализа молекулярного распознавания органических соединений твердыми рецепторами. В настоящей работе

свободная энергия включения определялась путем интегрирования сигмоидальных изотер сорбции по степени насыщения Y :

$$\Delta G_c = RT \int_0^1 \ln(P/P_0) dY = -RT(\ln C)/N \quad (2)$$

Правая часть уравнения (2) верна, если величина $\ln(P/P_0)$ выражается с помощью уравнения (1) как функция степени насыщения Y для соединения включения. Величина ΔG_c равна свободной энергии переноса 1 моля гостя из стандартного состояния «чистый жидкий гость» в насыщенное соединение включения. Сопоставление величин ΔG_c затруднено неэквивалентностью межмолекулярных взаимодействий в органических жидкостях с различным групповым составом молекул. При выборе стандартного состояния «вещество гостя в виде идеального газа» молекулярное распознавание органических соединений в твердой фазе в значительной степени маскируется общими дисперсионными взаимодействиями молекул гостя с хозяином. Более удобным является определение свободной энергии включения относительно предельно разбавленного раствора гостя в растворителе с молекулярным составом, подобным групповому составу окружения молекул гостя в соединении включения. В качестве стандартного растворителя в настоящей работе был выбран толуол. Свободная энергия включения гостя при переносе из стандартного состояния – предельно разбавленного раствора гостя в толуоле рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G_c(trans) = \Delta G_c - RT \ln \gamma_{tol}^\infty \quad (3)$$

Здесь γ_{tol}^∞ – предельный коэффициент активности гостя в толуоле. Величины γ_{tol}^∞ были определены статическим методом парофазного газохроматографического анализа в настоящей работе.

Представленные на рис. 4 графики зависимостей свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$ от мольной рефракции гостя MR_D позволяют сопоставить селективность исследуемых рецепторов по размеру молекул гостя. Анализ графиков на рис. 4 показывает, что рецепторы (1-3) образуют соединения включения с разным числом гостей из изученного набора. Вещества гостя с $MR_D > 27$ см³/моль не образуют соединения гость-хозяин с каликсареном (2). При этом для некоторых гомологических рядов имеют место более жесткие ограничения по размеру молекул гостя. Например, устойчивые соединения включения с хозяином (2) образуют только метанол из ряда алифатических спиртов, и только ацетонитрил и пропионитрил из ряда алифатических нитрилов. С большим числом гостей образует соединения включения хозяин (3). Этот рецептор, также как и тиакаликсарен (2), не образует соединения гость-хозяин с углеводородами, имеющими мольную рефракцию $MR_D > 27$ см³/моль. Однако, в отличие от каликсарена (2), хозяин (3) может связывать гости с молекулами большего размера, если они обладают протоноакцепторными свойствами. Например, триэтиламин с $MR_D = 33.8$ см³/моль образует соединение включения с хозяином (3). Для каликсарена (1) не было обнаружено ограничений по размеру молекул гостя. Каликсарен (1) образует устойчивые соединения включения гость-хозяин при насыщении парами всех 22 изученных органических соединений.

Кроме того, для рецепторов (1-3) имеет место существенное различие в характере соотношений величин $\Delta G_c(trans)$ и мольной рефракции гостя MR_D (рис. 4),

хотя для некоторых пар систем «гость-хозяин» наблюдается близкая селективность. Зависимость свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$ от мольной рефракции гостя MR_D для тиакаликсарена (2) имеет наиболее простую форму. При увеличении мольной рефракции гостя MR_D абсолютные значения свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$ для этого хозяина уменьшаются. Для большинства изученных систем «гость-хозяин (2)» эта зависимость имеет линейный характер и описывается корреляционным уравнением:

$$\Delta G_c(trans) / \text{кДж моль}^{-1} = -12.23 + 0.566 MR_D \quad (4)$$

($n = 7$, $r = 0.975$, $\delta = 0.6$)

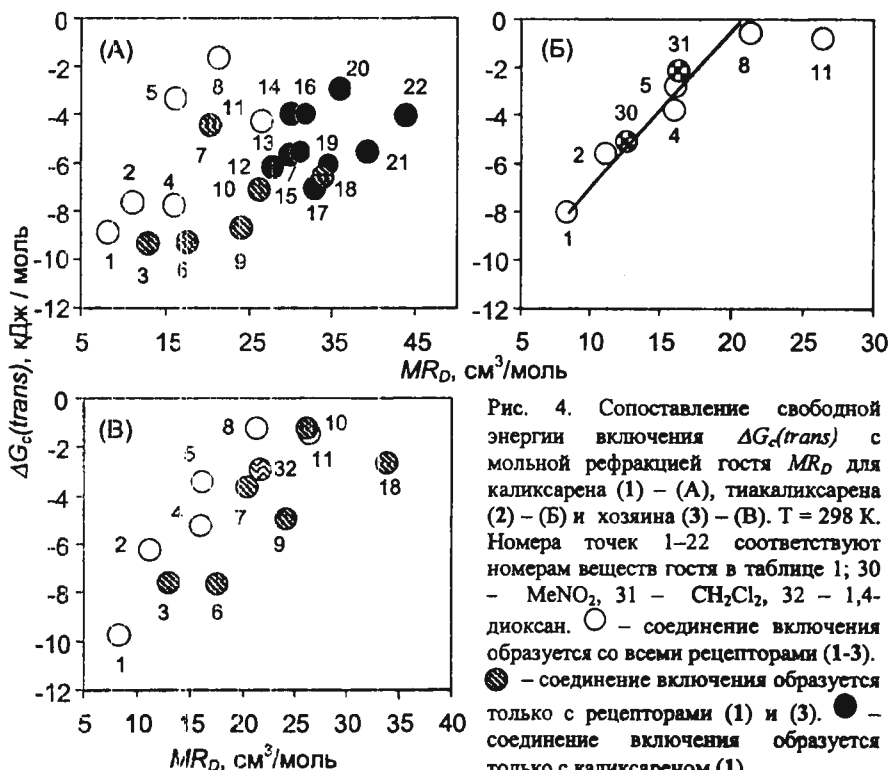


Рис. 4. Сопоставление свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$ с мольной рефракцией гостя MR_D для каликсарена (1) – (А), тиакаликсарена (2) – (Б) и хозяина (3) – (В). $T = 298$ К. Номера точек 1–22 соответствуют номерам веществ гостя в таблице 1; 30 – MeNO_2 , 31 – CH_2Cl_2 , 32 – 1,4-диоксан. ○ – соединение включения образуется со всеми рецепторами (1–3). ◐ – соединение включения образуется только с рецепторами (1) и (3). ● – соединение включения образуется только с каликсареном (1).

С помощью уравнений (3) и (4) можно предсказать способность твердого хозяина (2) к образованию соединений включения при наличии данных о предельных коэффициентах активности гостя в толуоле γ_i^∞ . Например, согласно уравнениям (3) и (4), пареообразные этанол, бензол и октан, не должны образовывать соединения включения с твердым тиакаликсареном (2), что и наблюдалось в настоящей работе.

Из уравнения (4) следует, что для хозяина (2) наиболее выгодным является включение гостя с нулевым размером молекул. Однако, свободная энергия включения $\Delta G_c(trans)$ такого гостя должна быть равна нулю, поскольку этот гость не способен взаимодействовать ни с толуолом, ни с хозяином. Можно предположить, что для каликсарена (2) зависимость величины $\Delta G_c(trans)$ от мольной рефракции гостя MR_D проходит через минимум для гостей с меньшими молекулами, чем изученные. Для каликсарена (1) этот минимум, возможно, наблюдается в изученном интервале мольной рефракции гостя MR_D . Наличие этого минимума может выражаться в отсутствии селективности хозяина (1) к изученным спиртам и паре ацетонитрил-пропионитрил. Для каликсарена (1) не было найдено линейной корреляции свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$ со структурными параметрами молекул гостя. Большая селективность каликсарена (2), чем каликсарена (1), возможно обусловлена большей конформационной подвижностью макроцикла хозяина (2), чем макроцикла хозяина (1), согласно литературным данным для растворов этих кавитандов.

Для хозяина (3) соотношение между величинами $\Delta G_c(trans)$ и MR_D имеет более сложный вид, чем для каликсарена (2). Однако эту зависимость можно привести к более линейному виду, если учесть то, что хозяин (3) способен образовывать водородные связи с гостями-протоноакцепторами. Протоноакцепторная способность гостя оценивалась по литературным данным о свободных энергиях образования водородных связей ΔG_H между исследуемым органическим соединением и метанолом или фенолом в тетрахлорметане. Кроме того, в качестве параметра протоноакцепторной способности гостя была взята свободная энергия переноса этанола из тетрахлорметана в предельно разбавленный раствор в жидком госте $\Delta G_{CA \rightarrow G}^{EtOH}$. При этом для свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$ были получены следующие линейные корреляционные уравнения:

$$\Delta G_c(trans) / \text{кДж моль}^{-1} = -5.58 + 0.200MR_D + 0.391\Delta G_H^{MeOH} \quad (5)$$

($n = 13, r = 0.955, \delta = 0.8$)

$$\Delta G_c(trans) / \text{кДж моль}^{-1} = -5.76 + 0.204MR_D + 0.236\Delta G_H^{PhOH} \quad (6)$$

($n = 13, r = 0.954, \delta = 0.8$)

$$\Delta G_c(trans) / \text{кДж моль}^{-1} = -5.35 + 0.164MR_D + 0.300\Delta G_{CA \rightarrow G}^{EtOH} \quad (7)$$

($n = 13, r = 0.946, \delta = 0.9$)

Величины свободной энергии включения $\Delta G_c(trans)$, рассчитанные по уравнению (6), приведены в табл. 2. Между экспериментальными и рассчитанными величинами $\Delta G_c(trans)$ наблюдается удовлетворительное соответствие (табл. 2). Из анализа полученных корреляционных уравнений следует, что органические соединения с мольной рефракцией $MR_D \geq 27 \text{ см}^3/\text{моль}$ не способны к образованию прочных водородных связей гость-хозяин, не могут образовывать соединения включения с хозяином (3). Например, с помощью уравнений (5-7) и (3) предсказывается отсутствие прочного связывания толуола или циклогексана хозяином (3), что и было зафиксировано экспериментально.

Табл. 2. Термодинамические параметры твердых соединений включения для хозяина (3). $T = 298 \text{ K}$. [ошибки определения $\gamma_{\text{sol}}^{\text{м}} \pm 10\%$ и $\Delta G_c \pm 0.2 \text{ кДж/моль}$].

Гость	MR_D	ΔG_c	$\gamma_{\text{sol}}^{\text{м}}$	$\Delta G_H^{\text{РНОН}}$	$\Delta G_c(\text{trans})$	$\Delta G_c(\text{trans})$
	$\text{см}^3/\text{моль}$	кДж/моль эсп.		кДж/моль	кДж/моль эсп.	кДж/моль уравн. 6
MeOH	8.3	-2.1	21.8	-10.2 ^Б	-9.7	-8.9 ^Г
MeCN	11.1	-2.6	4.33	-9.7	-6.2	-5.8
EtOH	12.9	-0.6	17.4	-10.2 ^Б	-7.6	-7.9 ^Г
EtCN	16.0	-2.5	2.92	-9.7	-5.2	-4.8
Me ₂ CO	16.1	-1.9	1.82	-12.3	-3.4	-5.4
n-PrOH	17.5	-0.8	15.9	-10.2 ^Б	-7.6	-7.0 ^Г
n-PrCN	20.4	-2.1	1.87	-9.9	-3.7	-3.9
CHCl ₃	21.3	-1.8	0.8	-0.9 ^Б	-1.2	-1.6
1,4-Диоксан	21.7	-2.6	1.15 ^А	-10.9	-2.9	-3.9
Пиридин	24.1	-4.3	1.28	-15.5	-4.9	-4.5
Бензол	26.2	-1.3	0.97	-3.0	-1.2	-1.1
CCl ₄	26.4	-1.1	1.15	0	-1.4	-0.4
Et ₃ N	33.8	-2.1	1.25	-16.5	-2.7	-2.7
ц-Гексан	27.7	≥ 0	1.36	0	≥ -0.8	-0.1
Толуол	31.1	≥ 0	1	-3.5	≥ 0	-0.2

Примечание: Величины свободных энергий образования водородной связи $\Delta G_H^{\text{РНОН}}$ рассчитаны на основе литературных констант устойчивости комплексов фенола с гостем в тетрагидрометане.

^А – литературные данные; ^Б – диэтиловый эфир взят как протоноакцептор вместо гостя; ^В – для хлороформа и диэтилового эфира; ^Г – взято удвоенное значение величины $\Delta G_H^{\text{РНОН}}$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Обнаружена ступенчатая зависимость между стехиометрией твердых соединений включения с участием трет-бутилкаликс[4]арена и мольной рефракцией гостя.
2. Разработан новый подход к изучению молекулярного распознавания органических соединений твердыми синтетическими рецепторами по величине свободной энергии включения $\Delta G_c(\text{trans})$ при переносе гостя в твердое соединение включения из предельно разбавленного раствора в стандартном растворителе с тем же молекулярным составом, что и полость хозяина.

3. Увеличение размера макроцикла трет-бутилкаликс[4]арена путем замены метиленовых мостиков на атомы серы приводит к росту селективности хозяина к размеру молекул гостя.
4. Для трет-бутилтиакаликс[4]арена обнаружена линейная корреляция между свободной энергией включения $\Delta G_c(trans)$ и мольной рефракцией гостя.
5. Для свободной энергии включения гостя твердым 2,2'-бис(9-гидрокси-9-флуоренил)бифенилом $\Delta G_c(trans)$ имеет место удовлетворительная линейная корреляция с двумя дескрипторами: мольной рефракцией гостя и свободной энергией образования водородных связей между гостем и стандартным протонодонором (метанолом, фенолом или этанолом), с другой стороны.
6. Обнаружено кооперативное влияние третьего компонента на параметры изотерм сорбции органических соединений твердым трет-бутилкаликс[4]ареном.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. The cooperative effect of the third component on the isotherms of guest vapour inclusion in solid *tert*-butylcalix[4]arene // *Mendelev Commun.* – 1997. – N6. – P.215-217.
2. Горбачук В. В., Цифаркин А. Г., Антипин И. С., Соломонов Б. Н., Коновалов А.И. Влияние поляризуемости органических соединений на параметры изотерм сорбции их паров твердым трет-бутилкаликс[4]ареном // *Ж. общ. хим.* – 1998. – Т.68, N12. – С.1961-1967.
3. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Influence of the guest molecular size on the thermodynamic parameters of host-guest complexes between solid *tert*-butylcalix[4]arene and vapors of organic compounds // *Mendelev Commun.* – 1999. N1. – P.11-13.
4. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Estimation of free energy of supramolecular effect at host-guest complex formation between solid *tert*-butylcalix[4]arene and vapors of organic compounds // *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* – 1999. – V.35, N1/2. – P.389-396.
5. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I., Seidel J., Baitalov F. Thermodynamic comparison of molecular recognition of vaporous guests by solid calixarene and diol hosts // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* – 2000. – N11. – P.2287-2294.
6. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipir I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Molecular recognition by solid *tert*-butylcalix[4]arene: influence of guest molecular structure and the presence of third component // 4th International Conference On Calixarenes, 1997, Parma (Italy), P.83.
7. Горбачук В.В., Цифаркин А.Г., Антипин И.С., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Пороговый эффект при образовании твердых комплексов гость-хозяин с участием трет-бутилкаликс[4]арена // *Всероссийская конференция по теоретической химии*, 1997, Казань, С.51.
8. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Relationship between structural characteristic of guest molecules and thermodynamic parameters of vapor guest interaction with solid *tert*-butylcalix[4]arene // 1st

- International Conference on Supramolecular Science & Technology, 1998, Zakopane (Poland), P.197.
9. Горбачук В.В., Цифаркин А.Г., Антипин И.С., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Образование твердых комплексов органических веществ с каликсаренами: количественные характеристики // VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии «Горизонты органической и элементоорганической химии», посвященная 100-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова, 1999, Москва, С.63.
 10. Горбачук В.В., Цифаркин А.Г., Антипин И.С., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Образование твердых комплексов органических веществ с каликсаренами: количественные характеристики // VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии «Горизонты органической и элементоорганической химии», посвященная 100-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова, 1999, Москва, С.63, 93.
 11. Горбачук В.В., Цифаркин А.Г., Антипин И.С., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Влияние структурных параметров молекул органических соединений на стехиометрию их комплексов с трет-бутилкаликс[4]ареном // VII Всероссийская конференция по металлоорганической химии «Горизонты органической и элементоорганической химии», посвященная 100-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова, 1999, Москва, С. 92.
 12. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Thermodynamic parameters of solid host-guest complexes of calixarenes with volatile organic substances // Second COST D11 Workshop on Supramolecular Chemistry, 1999, Strasbourg (France), P.62.
 13. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Solid complexes of calixarenes with organic guests: thermodynamic parameters // Fifth International Conference on Calixarene Chemistry, 1999, Perth (Australia), P-7.
 14. Горбачук В.В., Цифаркин А.Г., Антипин И.С., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. Термодинамика молекулярного распознавания паров углеводородов и их производных твердыми каликсаренами. // Семинар РФФИ «Современные тенденции развития малотоннажных химических продуктов; научные основы использования, интеграция исследований и инновации для создания конкурентоспособных технологий», 1999, Нижнекамск.
 15. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Thermodynamics of the molecular recognition in the solid host phase // 2nd International Conference on Supramolecular Science & Technology, 2000, Leuven (Belgium), P.44.
 16. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I. Quantitative parameters of molecular recognition in solid host phase // International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures», 2000, Kazan, P.24.
 17. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I., Seidel J., Baitalov F. Thermodynamics of the molecular recognition in the solid diol host // International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures», 2000, Kazan, P.37.
 18. Gorbachuk V.V., Tsfarkin A.G., Antipin I.S., Solomonov B.N., Kononov A.I., Lhotak P., Šibor I. The effect of the sulphur-bridges in tert-butylthiacalix[4]arene on

molecular recognition // International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures», 2000, Kazan, P.75.

19. Цифаркин А.Г., Горбачук В.В., Антипин И.С., Соломонов Б.Н., Консвалов А.И. Термодинамика молекулярного распознавания органических соединений твердыми синтетическими рецепторами // I Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века», 2000, Казань, С.95, 96.



Издательство «Экоцентр»
Лицензия Минпечати РТ № 0307 от 8.06.2000
Без объявления – 2001

Отпечатано с готового оригинал-макета. Печать RISO
Бумага офсет № 1. Формат 60*84 1/16
Объем 1 п.л. Тираж 100 экз. Заказ АР-4

Отпечатано на полиграфическом участке издательства «Экоцентр»
г. Казань, ул. К. Маркса, 10